

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-191868

(P2000-191868A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 L 25/06		C 0 8 L 25/06	4 J 0 0 2
F 0 2 M 25/08	3 1 1	F 0 2 M 25/08	3 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-368389

(22)出願日 平成10年12月25日(1998. 12. 25)

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 水城 堅

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 吉田 茂勝

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 BB12W BB21W BB21A BC03X

BP01Y BP01A CH07Y CH07A

DA016 DJ036 DJ046 DL006

FA046 FD016 GN00

(54)【発明の名称】 自動車キャニスターハウジング材料

(57)【要約】

【課題】 本発明は長期間の使用によっても実質的に物性低下のない、耐油性、耐薬品性、耐熱性と機械的強度にすぐれるキャニスターハウジング材料を提供する事を目的としている。

【解決手段】 シンジオタクチックポリスチレンを10重量%以上95重量%未満含有する樹脂組成物よりなる自動車キャニスターハウジング材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シンジオタクチックポリスチレンを 10 重量%以上 95 重量%未満含有する樹脂組成物よりなる自動車キャニスターハウジング材料

【請求項 2】 樹脂組成物中ポリプロピレン樹脂がシンジオタクチックポリスチレン 100 重量部に対して 20 ~ 200 重量部含有することよりなる請求項 1 記載の自動車キャニスターハウジング材料

【請求項 3】 樹脂組成物中水素添加スチレン系エラストマーが、シンジオタクチックポリスチレン 100 重量部に対して 2 ~ 100 重量部含有された請求項 1, 2 記載の自動車キャニスターハウジング材料

【請求項 4】 樹脂組成物中、ポリフェニレンエーテルがシンジオタクチックポリスチレン 100 重量部に対して 2 ~ 100 重量部含有された請求項 1 ~ 3 記載の自動車キャニスターハウジング材料

【請求項 5】 無機充填材を含有する請求項 1 ~ 4 の自動車キャニスターハウジング材料

【請求項 6】 ポリプロピレン、水素添加スチレン系エラストマー及びポリフェニレンエーテルのいずれか一種以上が 0.1 ~ 100% 無水マレイン酸変性されたものであることを特徴とする請求項 5 の自動車キャニスターハウジング材料

【請求項 7】 請求項 1 ~ 6 記載の材料からなる自動車キャニスターハウジング

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車軽量化の要請に答える耐燃料ガス性、機械的強度の優秀性を有した樹脂製自動車キャニスターハウジング材料に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車キャニスターとは燃料タンクやキャブレターから蒸発する自動車燃料ガス（主として H、C 類）を大気中に放出する事を抑制する自動車部品で活性炭に蒸発ガスを吸着させることで大気放出を防止する装置である。H、C 類は NO_x（窒素酸化物）と共存すると、太陽光の紫外線エネルギーによってオゾンを生成、光化学スモッグの原因となる。

【0003】今後燃料ガスの放出規制強化の動きもあり、燃料ガスの吸着性能を一層向上させる必要性がある。このため自動車軽量化の要請とともに大型化するハウジング向けに耐衝撃性に優れる、耐 H、C 性のある樹脂材料の採用と活性炭の吸着性能の向上が課題となっている。活性炭に吸着された H、C 類はエンジンが始動するとマニホールドの負圧により吸入されてキャニスターから離脱エアクリナーから燃焼室に入り燃焼される。

【0004】キャニスターハウジング材料としては従来は鋼板が用いられていたが現在の主流は軽量化、低コスト化により樹脂化が進められていて機械的強度、耐油性、耐熱性からナイロン樹脂が多用されてきている。キ

ャニスター材料には耐熱性、耐振動性、耐衝撃性、耐油性等が要求され通常ポリアミド 6, 6 製のハウジングと P A 系不織布のフィルターと燃料蒸発ガスを吸着する活性炭で構成されている。活性炭の種類にはヤシガラ系、石炭系、木炭系がある。

【0005】キャニスターの設置されている自動車エンジンルーム内の環境はエンジンからの輻射、伝導、対流による熱と冷気のために -40 ~ 140℃ の広温度範囲に曝される。要求される耐油性、耐薬品性に関しても耐燃料ガス性以外にもエンジンオイル、ブレーキオイルなどに接液する可能性があり各種オイルに対する耐性さらにはウォシャー液などに対する耐性も要求される。機械的強度に関しては低温衝撃性、耐振動疲労性、熱時剛性に対して高度な性能が要求されている。

【0006】キャニスターハウジング材料に多用されているポリアミド 6, 6 樹脂にはキャニスター中の H、C 類の吸脱着の繰り返しにより大気中の水分が吸収され、高温に曝されることから加水分解反応により長期間の使用で樹脂の劣化が進み、機械的強度の大幅な低下がおこるといふ重大な欠点がある。この様なことから現行のポリアミド 6, 6 / G F は長期信頼性の観点で厳しい要求性能を満たすキャニスターハウジング材料とはかならずしも言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は長期間の使用によっても実質的に物性低下のない、耐油性、耐薬品性、耐熱性と機械的強度にすぐれるキャニスターハウジング材料を提供する事を目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記課題を達成すべく検討した結果 U L 耐熱が 130℃ であり、耐薬品性、耐油性も優れているシンジオタクチックポリスチレンとポリプロピレンを含有する樹脂組成物のガラス繊維強化物がキャニスターハウジング材料として耐燃料ガス性等の耐油性、耐熱性及び機械的物性に優れていて長期間の連続使用後も物性が実質的にほとんど変化しないことを見出し本発明をなした。

【0009】本発明に用いられるシンジオタクチックポリスチレンとは、シンジオタクチック構造を有するポリスチレンをいい、通常のラジカル重合によってつくられるアタックチックポリスチレンとは異なり、チタン系化合物とアルキルアルミノキサン触媒により合成される結晶性の重合体で 270℃ の融点を有する。シンジオタクチック構造とは、立体構造がシンジオタクチック構造すなわち炭素-炭素結合から形成されるポリマー主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を意味して、そのタクティシティーは NMR により定量され、連続する複数の構成単位、例えば 2 個の場合ダイアッド、3 個の場合トリアッド、5 個の場合ペンダットによつて示される。本発明の場合シンジオタ

クチックポリスチレンは、ダイアッドで75%以上、ペンダットで30%以上のものが好ましい。本発明に使用されるシンジオタクチックポリスチレンの好ましい分子量は重量平均分子量で10万~100万、より好ましくは15万~40万の範囲である。

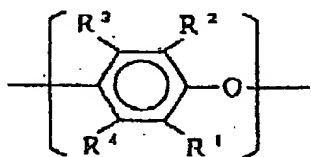
【0010】本発明に用いられるポリプロピレンは結晶性のオレフィンポリマーであり通常チタン系触媒とアルキルアルミニウムの助触媒によって製造される。上記触媒により製造されるポリプロピレンは通常結晶構造はアイソタクチックでガラス転移温度 T_g は -8°C 、融点 185°C である。本発明に用いられるポリプロピレンはプロピレンのホモポリマーもしくはプロピレンと少量のエチレンの共重合体であってもよい。

【0011】本発明の樹脂組成物には水素添加スチレン系エラストマーを用いることができる。水素添加スチレン系エラストマーとは芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロックポリマーで共役ジエンブロックの二重結合を水素添加して得られる熱可塑性のエラストマーである。水素添加スチレン系エラストマーは組成物の耐衝撃性の改良をはかると同時にシンジオタクチックポリスチレンとポリプロピレンの混和性改良の働きを有している。すなわち水添共役ジエンブロックがポリプロピレンと相溶する働きを有していて、さらに後述のポリフェニレンエーテルと併用することによりスチレンブロックがシンジオタクチックポリスチレンと相溶するようになるためである。本発明の水素添加スチレン系エラストマーは少なくとも1個のビニル芳香族を主体とする重合体ブロック(S)と少なくとも1個の水素添加された共役ジエンブロック(B)からなるブロック共重合体であり、その構造は例えばS-B, S-B-S, B-S-B-S, (S-B) $_n$ Siなどである。これらブロック共重合体でビニル芳香族含有量(結合スチレン量)は10~75重量%のものが好ましい。

【0012】本発明の樹脂組成物にはポリフェニレンエーテル樹脂(以下PPEと略記)を用いることができる。ポリフェニレンエーテルは下記式にて示される結合単位及び/又は共重合体である。

【0013】

【化1】



【0014】ただし R_1 , R_2 , R_3 , R_4 はそれぞれ水素、または置換炭化水素基からなる群から選択され互いに異なっても同一であってもよい。このPPEの具体的例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェ

ニレンエーテル), 2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましい。

【0015】PPEの還元粘度(0.5g/dl, クロロホルム溶液、 30°C)は0.3~0.7dl/gの範囲にあることが好ましい。PPEの製造方法は例えば米国特許3,306,874号明細書記載の方法により第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒にして重合することにより容易に製造出来る。結晶性のシンジオタクチックポリスチレンと水素添加スチレン系エラストマーのブレンドにおいて相溶性に乏しく不十分な機械的強度のものしか得られない場合に、機械的強度が必要な場合は、このブレンドに少量のPPEを添加すると飛躍的な物性の向上が達成される。PPEが両者の相溶化材として作用したためと考えられる。本樹脂組成物においてはPPEの少量添加で耐衝撃性の改良が達成される。

【0016】本発明のシンジオタクチックポリスチレンの樹脂部中の含有量は樹脂100重量部に対して10重量部以上95重量部未満である。ポリプロピレンの樹脂部中の含有量は樹脂シンジオタクチックポリスチレン100重量部に対して20重量部~200重量部であることが好ましい。水素添加スチレン系エラストマーの含有量はシンジオタクチックポリスチレン100重量部に対して2~100重量部であることが好ましく、より好ましくは、シンジオタクチックポリスチレン100重量部に対して2~100重量部かつ樹脂部100重量部に対して2~50重量部である。ポリフェニレンエーテルの含有量は、シンジオタクチックポリスチレン100重量部に対して2~100重量部であることが好ましく、より好ましくは、シンジオタクチックポリスチレン100重量部に対して2~100重量部かつ樹脂部100重量部に対して2~50重量部である。

【0017】本発明の組成物には無機充填材が添加出来る。無機充填材の添加量は樹脂組成物100重量部に対して10~200重量部が好ましい。添加量が10重量部未満では機械的強度アップが不十分であり200重量部を超えると成形性が悪くなり成型品の外観が損なわれる。好ましい無機充填材としてはガラス繊維、カーボン繊維、ガラスビーズ、タルク、カオリンなどがあげられる。ガラス繊維としては繊維径15ミクロン以下タルク、カオリンについても粒径10ミクロン以下が好ましい。繊維径、粒径がおおきすぎると補強効果が発現しない。また無機充填材を添加する場合、樹脂と無機充填材の界面の接着性を向上させる目的でポリプロピレン、水素添加スチレン系エラストマー及びポリフェニレンエーテルの0.1~100%を無水マレイン酸変性されたものを用いることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下実施例、比較例で本発明を詳しく説明するがそれらのみに限定されるものではない。

試験方法は以下の試験法にしたがった。

- (1) 引っ張り試験 ASTM D-638
 (2) アイゾット衝撃試験 ASTM D-256 (Vノッチ 23℃)
 (3) 曲げ試験 ASTM D-790

耐温水試験

60℃温水中に500hrs試験片を浸漬、重量法にて吸水率を測定、サンプル表面を拭いた後外観変化を観察後物性測定を実施した。

【0019】耐ガソリン性試験

常温で市販のガソリン中に10日間試験片を浸漬、重量法にて膨潤率を測定、外観変化を観察後物性測定を実施した。

使用樹脂

シンジオタクチックポリスチレン (SPS) : 本発明の実施例で用いるSPSは下記の方法で製造したものを用いた。

(シンジオタクチックポリスチレンの製造) 反応器として栗本鉄工所製KRC (内容積8.6Lブレード径100mm, シリンダー有効長1000mm, バドル数44組, シリンダー内壁とバドルのクリアランス1mm) を*20

* 5度傾斜させ、内部温度を80℃に制御し、回転数を60rpmとした。この反応機にスチレンモノマーを11/h rの割合で供給するとともに触媒としてメチルアルミノキサンを75ミリモル/h r, ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシドを0.15ミリモル/h rの割合で供給しながら5hrs重合を実施した。得られたシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は2950gであった。また、重合体のラセミペンダットでのシンジオタクシティーは97%であった。このものをSPS-1とする。該製造例と同様にして内部温度のみを60, 90, 110℃に変更して分子量の異なるシンジオタクチックポリスチレンSPS-2, SPS-3, SPS-4を製造した。物性を表にして記す。

【0020】

【表1】

サンプルNo.	SPS-1	SPS-2	SPS-3	SPS-4
MI 300℃ 1.2kgJ/cm ²	3.0	0.8	8.0	30<
Mw	30万	52万	23万	13万
Mw/Mn	2.5	同左	同左	同左
ラセミペンダット タクシティー %	97	97	95	95
重合時温度 ℃	80	60	90	110

【0021】ポリプロピレン SSA510B (MI 0.57) 日本ポリオレフィン
 ポリフェニレンエーテル (ザイロン XO330) 旭化成
 水素添加スチレン系エラストマー (タフテックH1081) 旭化成
 Mn8万、結合スチレン60%
 マレイ化PP (mPP ER320P) 日本ポリオレフィン マレイ化率0.2phr
 マレイ化HTR (M1953) マレイ化率1.0phr 旭化成

※マレイ化PPE (mPPE) マレイ化率0.5phr 旭化成

使用ガラス繊維 (GF) ECSO3T-480 日本電気ガラス 13ミクロン

【0022】

【実施例1、2、比較例1】表2に示す組成の組成物の諸性能を測定した。結果を表2、3に示す。

【0023】

【表2】

※

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
樹脂組成				
SPS		SPS-1 25.0	SPS-1 40.0	40.6
PP		42.7	30.0	
*mPP		2.3	15.0	
HTR		19.0	10.0	
*mHTR		1.0	—	
PPE		9.5	5.0	
*mPPE		0.5	—	
樹脂/GF		70/30	70/30	70/30
初期				
引張 T y Kg/cm ²		900	900	1680
弾性率 FM Kg/cm ²		79000	78000	73000
Izod Kg.cm/cm		19.0	12.0	7.8
温 水	100hrs 外観	変化なし	変化なし	膨潤軟化
	T y Kg/cm ²	890	930	800
	FM Kg/cm ²	79000	78000	50000
	IzodKg.cm/cm	19.5	12.0	6.2
浸 漬	吸水率 %	0.1	0.1	8.2
	300hrs 外観	変化なし	変化なし	膨潤軟化
	T y Kg/cm ²	900	940	730
	FM Kg/cm ²	77000	78000	48000
漬	IzodKg.cm/cm	19.2	11.0	5.8
	吸水率 %	0.1	0.1	8.7
	500hrs 外観	変化なし	変化なし	膨潤軟化
	T y Kg/cm ²	880	900	600
	FM Kg/cm ²	78000	79000	45000
	IzodKg.cm/cm	19.2	11.3	4.2
	吸水率 %	0.1	0.1	9.1

【0024】

【表3】

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
ガ ソ リ ン	24hrs 外観	変化なし	変化なし	変化なし
	T y Kg/cm ²	890	890	1600
	FM Kg/cm ²	79000	78000	73000
	IzodKg. cm/cm	18.5	11.0	8.0
浸 漬	重量変化率%	0.05	0.05	0.1
	120hrs 外観	変化なし	変化なし	変化なし
	T y Kg/cm ²	890	890	1650
	FM Kg/cm ²	78000	78000	73000
	IzodKg. cm/cm	18.5	11.0	8.0
	重量変化率%	0.05	0.05	0.1
	240hrs 外観	変化なし	変化なし	変化なし
	T y Kg/cm ²	890	890	1650
	FM Kg/cm ²	78000	78000	73000
	IzodKg. cm/cm	19.0	11.0	8.0
	重量変化率%	0.05	0.05	0.1

【0025】

【実施例 3～5】実施例 1 と同様にして使用する S P S 20
を変えて実施例 3, 4, 5 の組成物を作成した。これら
の組成物につき実施例 1 と同様に初期機械物性及び 50 *

* 0 hrs 温水浸漬、240 hrs ガソリン浸漬テストを実施し
た。結果を表に記す。

【0026】

【表 4】

		実施例 3	実施例 4	実施例 5
樹脂組成 S P S		SPS-2 50.0	SPS-3 60.0	SPS-4 30.0
P P		30.0	15.0	40.0
m P P		5.0	—	10.0
H T R		10.0	10.0	10.0
m H T R		—	—	—
P P E		—	5.0	10.0
m P P E		5.0	10.0	—
樹脂 / G F		7 0 / 3 0	7 0 / 3 0	7 0 / 3 0
初期				
引張強度 Tykg/cm ²		950	1000	850
弾性率 FMKg/cm ²		81000	82000	78000
IZOD Kg. cm/cm		13.0	10.0	15.3
温水浸漬	500hrs			
	外観	変化なし	変化なし	変化なし
	Tykg/cm ²	950	1000	840
	FMKg/cm ²	81000	82000	78000
	IZODKg. cm/cm	12.0	9.0	14.5
吸水率%		0.1	0.1	0.1
ガソリン浸漬	240hrs			
	外観	変化なし	変化なし	変化なし
	Tykg/cm ²	920	980	820
	FMKg/cm ²	80000	80000	77000
IZODKg. cm/cm		11.0	9.0	13.0